

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

240983

(11)

(52)

/22/ Přihlášeno 02 12 83
/21/ PV 9042-83
/32/ /31//33/ Právo přednosti od 11 12 82
/P 32 45 883.5/ Německá spolková republika

(51) Int. Cl.⁴

C 07 C 47/02

C 07 C 45/50

(40) Zveřejněno 13 06 85

(45) Vydáno 14 08 87

(72) Autor vynálezu

(73) Majitel patentu

CORNILS BOY dr., DINSLAKEN; HIBBEL JOSEF, KESSEN GUNTHER dr.;
KONKOL WERNER dr., OBERHAUSEN; LIEDER BERNHARD, BOTTROP; WIEBUS ERNST,
OBERHAUSEN; KALBFELL HEINZ, SCHERMBECK; BACH HANSWILHELM dr., DUISBURG,
/NSR/
RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT, OBERHAUSEN /NSR/

(54) Způsob hydroformylace olefinů

Způsob hydroformylace olefinů se 2 až 5 atomy uhlíku nízkotlakým postupem na rhodiových katalyzátorech, při kterém se odpadní plyn z nízkotlakého zařízení obsahující nezreagovaný olefin po komprimování hydroformyluje ve vysokotlakém zařízení v přítomnosti kobaltu jako katalyzátoru.

Vynález se týká zvláště výhodného způsobu hydroformylace ve dvou stupních. Přitom se odpadní plyny z oxonačních zařízení pracujících za nízkých reakčních tlaků, které ještě obsahují značné podíly nezreagovaného olefinu, vhodným způsobem shromažďují a potom v technickém oxonačním zařízení reagují za vyšších tlaků.

Pro hydroformylaci olefinů jsou vedle mnoha laboratorních postupů známé tři velkotechnické procesy. U vysokotlakého postupu se vstupní olefiny podle počtu atomů uhlíku olefinu a podle žádaného reakčního produktu, aldehydů nebo alkoholů, nechají reagovat se syntézním plynem při tlacích $100 \cdot 10^5$ Pa až $350 \cdot 10^5$ Pa a při teplotách 120 až 180 °C.

Aktivním katalyzátorem reakce je hydridokobalttetrakarbonyl, který se může použít jako takový, nebo se může tvořit během reakce ze vhodných kobaltových sloučenin. Tyto vysokotlaké postupy jsou za příslušných podmínek všeobecně vyznačené vysokými vsázkami olefinu, takže je možné ustoupit od nákladných opatření ke zpětnému získávání olefinu a jeho vracení. Odpadní plyn vysokotlaké reakce obsahuje proto vedle mála vstupního olefinu především odpovídající parafin a syntézní plyn.

Dodatečné zpracování odpadního plynu z komerčních zařízení v dalším vysokotlakém stupni není proto kvůli skoro úplné reakci již hospodářsky únosné, protože by se pak odpadní plyn obsahující nezreagovaný propylen v malé koncentraci musel znovu komprimovat.

Při střednětlakém postupu se používají kobaltové katalyzátory modifikované fosfinem. Nízký reakční tlak $50 \cdot 10^5$ Pa až $100 \cdot 10^5$ Pa má za následek snížení konverze olefinu. Katalyzátory modifikované fosfinem působí za použitých pracovních podmínek silně hydrogenačně.

Proto je nezreagovaný olefin z reakce značně znečištěn parafinem stejného počtu atomů uhlíku. Protože opětne vsazování olefinu vyžaduje nákladné oddělování parafinu od olefinu, většinou se od získávání olefinu a jeho vracení a tím od hospodářsky optimálního vedení postupu upouští.

Při oxonačním nízkotlakém postupu se pak používají rhodiové katalyzátory modifikované fosfinem, které umožňují hydroformylaci při teplotách 60 až 150 °C a při tlacích $10 \cdot 10^5$ Pa až $80 \cdot 10^5$ Pa. Výhoda nízkotlakého postupu spočívá především ve vysoké selektivitě hydroformylační reakce.

Nevýhodou však všech nízkotlakých postupů je, že nízké reakční teploty při nasazení propylenu technické kvality umožňují pouze omezenou konverzi olefinové vsázky, takže se z hospodářských důvodů vsázkový olefin musí získávat zpět a vracet.

Na druhé straně mají rhodiové katalyzátory modifikované ligandy výhodu, že jejich sklon k hydrogenaci je podstatně menší než u katalyzátorů kobalt-fosfinových. Proto je vznik parafinů vyplývající z hydrogenace olefinů menší než při střednětlakém postupu.

Ale i při nízkotlaké oxosyntéze s kontinuálním zpětným získáváním a kontinuálním opětným nasazováním vstupního olefinu nezreagovaného při průchodu reaktorem se musí pamatovat na dělení parafinu od olefinu. Při upuštění od tohoto oddělování ztrácí se s parafinem bezcenným pro oxonaci příliš vysoké podíly olefinu.

Dále možná reakce zbytkového propylenu v připojených nízkotlakých zařízeních by měla za následek nehospodárné kaskádové zapojení.

Podle způsobu popsaného v DOS 3 102 281 se odpadní plyny obsahující propylen vedou již ze stávajících vysokotlakých stupňů do nízkotlakého zařízení a doplní, popřípadě nahradí se tak tradiční vysokotlaké zařízení postupně nízkotlakým postupem.

Nevýhodou tohoto postupu je, že se veškerý olefin, tedy i podíl zreagovaný pouze v nízkot-

tlakém stupni, musí nejdříve komprimovat. Mimo to je nízkotlaké zařízení pro zužitkování zbytkového propylenu z vysokotlakého zařízení velmi nákladné.

Shora vylíčené nevýhody odstraňuje způsob hydroformylace olefinů se 2 až 5 atomy uhlíku nízkotlakým postupem za použití rhodiových katalyzátorů v kombinaci s vysokotlakým postupem za použití kobaltových katalyzátorů podle vynálezu.

Podle vynálezu se odpadní plyn z nízkotlakého zařízení obsahující nezreagovaný olefin komprimuje a hydroformyluje se ve vysokotlakém zařízení při tlaku $100 \cdot 10^5$ Pa až $350 \cdot 10^5$ Pa a při teplotách 120 až 180 °C v přítomnosti kobaltu v kovové formě nebo ve formě sloučeniny jako katalyzátoru.

Proveditelnosti způsobu podle vynálezu překvapivě nevádí, že odpadní plyn z nízkotlakého zařízení obvykle obsahuje stopy fosfinu, které ve vysokotlakém stupni působí na katalyzátor jako jed.

Ukázalo se, že vzdor tomuto obsahu fosfinu se odpadní plyn může ve vysokotlakém zařízení /vysokotlakém stupni/ kombinovaného procesu použít s vysokou konversí a bez poškození katalyzátoru.

Úplnosti reakce také nevádí, že odpadní plyn z nízkotlakého zařízení obsahuje poměrně hodně vodíku, který by měl vést ke snížení výtěžku aldehydu ve vysokotlakém stupni. Konečně není v rámci způsobu podle vynálezu nutné používat v nízkotlakém stupni olefin vysoké čistoty.

Stačí spíše používat obchodní olefiny, které ještě obsahují součásti nasycených uhlovodíků, v případě propylenu například 5 % propanu. Parafiny se z procesu mohou vypouštět s odpadním plynem vznikajícím ve vysokotlakém stupni.

Provádění reakcí v nízkotlakém stupni a ve vysokotlakém stupni celého postupu se provádí známým způsobem. V nízkotlakém stupni se pracuje při tlaku $10 \cdot 10^5$ Pa až $80 \cdot 10^5$ Pa a při teplotách 60 až 150 °C. Jako katalyzátor se používá rhodium spolu s organickými fosfíny.

Rhodium se používá jako kov nebo ve formě sloučeniny, například jako rhodiumchloridu, rhodiumoxid nebo rhodiumacetát v koncentracích 200 ppm až 800 ppm. Jako fosfíny se osvědčily zejména aromatické fosfíny, jako trifenylofosfin. Mohou také být vedle vysokovroucích vedlejších produktů syntézy nebo spolu s nimi součástí reakčního prostředí.

Atomový poměr, popřípadě molový poměr rhodia k fosfinu může být, vždy podle reakčního prostředí, 1 : 2 000 až 1 : 30. Při použití bezvodých fosfinů může být jako reakční prostředí voda. Rozpustné ve vodě jsou fosfíny, jejichž organické zbytky jsou karboxylované nebo sulfované.

Odpadní plyn opouštějící nízkotlaký reaktor má obvykle složení v následujícím rozsahu: 25 až 40 obj. % propylenu, 6 až 20 obj. % propanu, 20 až 40 obj. % vodíku a 20 až 40 obj. % oxidu uhelnatého.

Bez dalšího mezizpracování se komprimuje na tlak $100 \cdot 10^5$ Pa až $350 \cdot 10^5$ Pa a při teplotách 120 až 180 °C se nechá reagovat. Jako katalyzátor se používá kobalt v kovové formě nebo ve formě sloučeniny.

Reakce probíhá v reakčním produktu jako reakčním prostředím. Reakční produkt se uvolní a zbaví se v něm rozpuštěného kobaltu. Přitom vzniká odpadní plyn, jehož složení při technicky použitelném postupu má následující hodnoty: 1 až 2 obj. % propylenu, 5 až 15 obj. % propanu, 25 až 40 obj. % vodíku a 45 až 55 obj. % oxidu uhelnatého.

P ř í k l a d 1

Reakce propylenu vysokotlakým postupem /srovnání/.

V pokusném vysokotlakém reaktoru se nechá reagovat obchodní propylen s obsahem 5 % propanu se syntézním plynem $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 1$ při 150°C a tlaku $260 \cdot 10^5$ Pa. Výkon činí 1 litr propylenu na litr objemu reaktoru, koncentrace Co 0,5 hmot. % vztaženo na náplň reaktoru.

Při konverzi 98 %, vztaženo na vstupní množství propylenu, se získá reakční produkt následujícího složení:

C_4 - aldehydy	=	84,2 %
C_4 - alkoholy	=	2,9 %
C_4 - methylestery	=	5,1 %
zhuštěný olej	=	7,8 %
n/i poměr	=	75 : 25

Z toho při započítání vzniku 1 % propanu vyplývá, že na 100 kg propylenu /100 %/ vzniká 115,0 kg $n\text{-C}_4$ hodnotného produktu.

P ř í k l a d 2

Reakce propylenu nízkotlakým postupem /srovnání/

V pokusném reaktoru se nechá reagovat obchodní propylen s obsahem 5 % propanu se syntézním plynem $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 1$ při tlaku $20 \cdot 10^5$ Pa a teplotě 120°C .

Výkon činí 0,2 litru propylenu na litr objemu reaktoru, koncentrace rhodia 400 ppm, vztaženo na náplň reaktoru. Při konverzi 87 %, vztaženo na vstupní množství propylenu, se získá reakční produkt následujícího složení:

C_4 - aldehydy	=	98,9 %
C_4 - alkoholy	=	0,5 %
C_4 - methylestery	=	0,1 %
zhuštěný olej	=	0,6 %
n/i poměr	=	90 : 10

Za přihlédnutí ke vzniku 0,2 % propanu se z toho vypočte výtěžek hodnotného produktu $n\text{-C}_4$ 133,0 kg/100 kg propylenu /100 %/. Množství odpadního plynu potřebné k vyplavení propanu činí $29,4 \text{ Nm}^3$ /100 kg propylenu s obsahem propylenu 23,4 % a obsahem propanu 9,2 %. Zbytek je H_2 a CO v objemovém poměru asi 1 : 1.

P ř í k l a d 3

Reakce odpadního plynu z nízkotlakého postupu postupem vysokotlakým.

Odpadní plyn obsahující propylen z nízkotlakého postupu se komprimuje a za podmínek uvedených v příkladu 1 se hydroformyluje vysokotlakým postupem. Při konverzi 96,7 % vztaženo na propylen vstoupilý do reakce, probíhá hydroformylace dokonce s nepatrně lepší selektivitou než u čerstvého propylenu, co je možno přisuzovat zředovacímu efektu propanu.

Podle složení reakčního produktu

C_4 - aldehydy	=	85,6 %
C_4 - alkoholy	=	2,9 %
C_4 - methylestery	=	4,5 %
zhuštěný olej	=	7,0 %
n/i poměr	=	76 : 24

a s přihlédnutím ke vzniku 1 % propanu, vyplývá výtěžek $n\text{-C}_4$ hodnotných produktů 115,2 kg/100 kg propylenu daného do reakce.

Při vzetí za základ hydroformylační vsázky $29,4 \text{ Nm}^3$ odpadního plynu z nízkotlakého postupu s obsahem 23,4 obj. % = 12,8 kg propylenu, vypočítá se z pokusných hydroformylací přiměřeně příkladu 2 a 3 celkový výtěžek $n\text{-C}_4$ hodnotných produktů 147,7 kg/100 kg propylenu.

Tento výtěžek je proto o 14,7 kg/100 kg olefinu nad hodnotou nízkotlaké hydroformylace bez následné reakce odpadního plynu obsahujícího propylen ve vysokotlakém reaktoru.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob hydroformylace olefinů se 2 až 5 atomy uhlíku nízkotlakým postupem na rhodiových katalyzátorech, vyznačený tím, že se odpadní plyn z nízkotlakého zařízení obsahující nezreagovaný olefin komprimuje a hydroformyluje se ve vysokotlakém zařízení při tlaku $100 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ až $350 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ a teplotách 120 až 180°C v přítomnosti kobaltu v kovové formě nebo ve formě sloučeniny jako katalyzátoru.